(19) 世界知的所有権機関 国際事務局



(43) 国際公開日 2005 年9 月22 日 (22.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号 WO 2005/087888 A1

(51) 国際特許分類⁷: C09J 7/02, 5/00, 201/00, H01L 21/78, H01G 4/12, 13/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/003069

(22) 国際出願日: 2005年2月18日(18.02.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ: 特願2004-068770 2004年3月11日(11.03.2004) JP

- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日東電工 株式会社 (NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 有満 幸生 (ARIM-ITSU, Yukio) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1 丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 下川 大輔 (SHIMOKAWA, Daisuke) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP).

- (74) 代理人:後藤幸久 (GOTO, Yukihisa); 〒5300044 大阪府大阪市北区東天満2丁目7番16号 マスダビル202 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語 のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: HEAT-PEELABLE PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE SHEET AND METHOD OF PROCESSING ADHEREND WITH THE HEAT-PEELABLE PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE SHEET

- (54) 発明の名称: 加熱剥離型粘着シートおよび該加熱剥離型粘着シートを用いた被着体の加工方法
- (57) Abstract: A heat-peelable pressure-sensitive adhesive sheet in which the pressure-sensitive adhesive layer can be prevented from being deformed by pressing and which can improve unsusceptibility to chipping during grinding or cutting. After processing, the work can be easily separated from the sheet. The pressure-sensitive adhesive tape can be easily applied to adherends at ordinary temperature. The heat-peelable pressure-sensitive adhesive sheet comprises a substrate and, formed on at least one side thereof, a heat-expandable pressure-sensitive adhesive layer which contains a blowing agent and which, in the unfoamed state, has a modulus in shear (23°C) of 7×10⁶ Pa or higher, and is characterized in that a pressure-sensitive adhesive layer having a modulus in shear (23°C) lower than 7×10⁶ Pa has been formed on the heat-expandable pressure-sensitive adhesive layer. The pressure-sensitive adhesive layer formed on the heat-expandable pressure-sensitive adhesive layer preferably has a thickness of 0.01 to 10 μm.
- (57) 要約: 加圧による粘着層の変形を防止でき、また、研削や切断工程の低チッピング性を向上でき、さらに、加工後、容易に加工品を剥離させることができ、しかも、粘着テープを常温で容易に被着体に貼り付けることができる加熱剥離型粘着シートを提供する。加熱剥離型粘着シートは、基材の少なくとも一方の面に、発泡剤を含有し且つ未発泡状態におけるせん断弾性率(23℃)が7×10⁶ Pa以上である熱膨張性粘着層が形成された加熱剥離型粘着シートであって、前記熱膨張性粘着層上に、せん断弾性率(23℃)が7×10⁶ Pa未満である粘着層が形成されていることを特徴とする。熱膨張性粘着層上に形成された粘着層の厚みは0.01~10μmであることが好ましい。



明細書

加熱剥離型粘着シートおよび該加熱剥離型粘着シートを用いた被着体の加工方法

5

20

技術分野

本発明は、加熱剥離型粘着シートおよび該加熱剥離型粘着シートを用いた被着体の加工方法などに関する。

10 背景技術

近年の電子部品への要求は、部品自体の小型化や精密化であり、例えば、セラミックコンデンサではいわゆる「0603」や、いわゆる「0402」に代表される小型化や数百層を大きく超える高積層化による高容量化が顕著となってきている。特にセラミックコンデンサ等のセラミックの焼成前シート(グリーンシート)の積層分野では、小型化や精密化で、加工時の精度が要求されるようになってきた。

例えば、セラミックコンデンサの製造工程を一例に挙げると、(1) グリーンシートへの電極印刷工程、(2)積層工程、(3)加圧工程(加圧プレス工程)、(4)切断工程、(5)焼成工程の工程があり、積 層工程(2)と加圧工程(3)とは、所定回数繰り返された後、切断工程(4)に移る製造工程が挙げられる。

このような工程において、求められる精度としては、例えば、グリーンシートへの電極印刷工程(1)では、電極印刷の精度などが挙げられ、積層工程(2)では、電極位置の精度などが挙げられ、加圧工程(3)では、加圧によりグリーンシートが変形し、電極位置にズレが生じることによる電極位置のズレ防止精度などが挙げられ、切断工程(4)で

2

WO 2005/087888

PCT/JP2005/003069

は、切断による精度などが挙げられる。これらの工程中で、一つでも精 度が悪いと、製品が不良となり、生産性が低下してしまう。

この内、グリーンシートへの電極印刷工程(1)、積層工程(2)、 および切断工程(4)に関しては、機械的な精度が要求されることから 、装置の改良、精度の向上で対応が可能である。しかし、加圧工程(3))では、加圧時(加圧プレス時)の加圧で、グリーンシートの変形によ るズレが発生し、それが、積層工程(2)で積層されたグリーンシート の電極位置にズレが生じることより、電極位置の精度に影響を与える場 合がある。

10 なお、現在、積層工程(2)では、ポリエチレンテレフタレートフィルム(PETフィルム)や粘着テープの上に積層していくのが一般的であるが、特に小型化や、後の切断工程時でのグリーンシートの固着性の点から、粘着テープ上に積層する方法が広く利用されるようになってきている。

15 このような粘着テープとしては、常温では粘着力を有し、積層工程、加圧工程、切断工程までをしっかりと粘着(固定)し、切断工程後は、加熱や紫外線の照射などにより、粘着性を低下させて、剥離させることができる機能を有するものが用いられる。そのため、特公昭50-13878号公報、特別昭56-6146878号公報、特別昭56-6146878号公報、特別昭56-614687号公報、特別昭60-252681号公報などで示されているように、例えば、基材の少なくとも片面に熱膨張性粘着層を設けた加熱剥離型粘着シートや、紫外線硬化剥離型粘着シートの他、弱粘着テープなどが用いられている。具体的には、加熱剥離型粘着シートの場合、加熱剥離型粘着シートは、加熱前の接着性と加熱後の剥離性を両立させたものであり、粘着目的を達成した後は、加熱によって熱膨張性粘着層中の熱膨張性微小球を発泡ないし膨張させるこ

とにより、熱膨張性粘着層の表面が凹凸状に変化し、そのため、被着体 (物品) との粘着面積 (接触面積) の減少により接着力を低下させることができ、これにより、被着体を容易に剥離させる (分離させる) ことが可能となっている。

また、半導体部品を製造する際のダイシングやバックグラインド等の製造工程(製造プロセス)でも、粘着テープを用いた工法が一般的に利用されており、その一部で、加熱剥離型粘着シートが検討されている。

発明の開示

20

10 しかしながら、前述のように、小型化や精密化されたセラミックコンデンサの製造の際に粘着テープを用いた場合、加圧工程における加圧時に、粘着テープの粘着層に変形が生じ、その変形に追随して、グリーンシートに変形が生じてしまい、これにより、電極位置の精度不良が生じる場合がある。なお、この加圧によるズレは、PETフィルム上などの常温で弾性率の高い材料の上では、起こり難い傾向にある。

また、半導体部品の製造工程では、特にダイシング工程(ダイシングプロセス)等の研削工程や切断工程では、粘着テープの糊厚み(粘着層の厚み)が薄く、弾性率の高いことが、低チッピング性に優れていることが判ってきている。しかしながら、粘着テープとして加熱剥離型粘着シートが用いられている場合、粘着層には、熱膨張性微小球が含有されているため、粘着層(熱膨張性粘着層)の厚みを薄くすることが困難である。そのため、低チッピング性を実現させるためには、粘着層の弾性率を上げることが考えられる。

このように、電子部品や半導体部品を製造する際に用いられる加熱剥 25 離型粘着シートとしては、熱膨張性粘着層を構成する粘着剤の弾性率が 高いものを用いることが考えられる。そこで、本発明者らは、基材の少

なくとも一方の面に、熱膨張性微小球を含有し且つ未発泡状態のせん断 弾性率 (23℃) が7×10⁶Pa以上である熱膨張性粘着層が形成さ れた構成の加熱剥離型粘着シートを用いることにより、電子部品の製造 時では、加圧プレスによる変形が起こり難く、また半導体部品の製造時 では、チッピングを防止して、低チッピング性を向上させることができ 、さらに、熱膨張性粘着層中の熱膨張性微小球が加熱発泡する温度以下 の温度に加温することにより、せん断弾性率を7×10°Pa未満に低 下させて、粘着性を発現させ、電子部品を製造する際の積層時や、半導 体部品を製造する際の切断時には、しっかりと粘着(固定)することが でき、しかも、加熱剥離型粘着シートを用いる必要がなくなった後(例 えば、電子部品を製造する際の切断工程の後や、半導体部品を製造する 際のダイシング工程の後)は、熱膨張性粘着層中の熱膨張性微小球が加 熱発泡する温度以上の温度に加熱することにより、熱膨張性粘着層中の 熱膨張性微小球を発泡乃至膨張させて、粘着性を大きく低下させ、これ により、加熱剥離型粘着シートを簡単に剥離させることができる構成の 加熱剥離型粘着シートを作製した。

10

20

25

しかしながら、このような加熱剥離型粘着シートは、常温(23°C)における未発泡状態のせん断弾性率が 7×10 °Pa以上である熱膨張性粘着層を有しているので、該熱膨張性粘着層はタック性が低く、常温での貼り付けが困難となる問題が生じていた。

従って、本発明の目的は、電子部品や半導体部品を製造する際に粘着 テープが用いられていても、電子部品を製造する際の加圧工程では、加 圧による粘着層の変形を防止することができるとともに、積層工程や切 断工程では、優れた粘着性を発揮して被着体のズレを防止することがで き、また、半導体部品を製造する際の研削工程や切断工程では、優れた

粘着性を発揮して低チッピング性を向上させることができ、さらに、加工後は、容易に加工品を剥離させることができ、しかも、粘着テープを常温で容易に被着体に貼り付けることができる加熱剥離型粘着シート、および該加熱剥離型粘着シートを用いた被着体の加工方法を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、部品精度の向上、小型化への対応、歩留まり防止性の向上による生産性の向上を効果的に図ることができる加熱剥離型粘着シート、および該加熱剥離型粘着シートを用いた被着体の加工方法を提供することにある。

10

20

5

本発明者らは、前記目的を達成するため鋭意検討した結果、電子部品や半導体部品を製造する際に用いられる粘着テープとして、特定の特性を有する熱態張性粘着層を有し、且つ特定の層構成を有する加熱剥離型粘着シートを用いると、該加熱剥離型粘着シートを貼付する際には、常温であっても容易に貼り付けることができるとともに、電子部品を製造する際の加圧プレスによる変形が起こり難く、また、半導体部品を製造する際のダイシング時の低チッピング性を向上させることができ、さらに、加工後は、容易に加工品を剥離させることができることを見出した。また、このような加熱剥離型粘着シートとしては、電子部品を製造する際の積層又は切断工程では優れた粘着性を発揮させる構成とすることもできることを見出した。本発明はこれらの知見に基づいて完成されたものである。

すなわち、本発明は、基材の少なくとも一方の面に、発泡剤を含有し 25 且つ未発泡状態におけるせん断弾性率 (23℃)が7×10⁶Pa以上 である熱膨張性粘着層が形成された加熱剥離型粘着シートであって、前

記熱膨張性粘着層上に、せん断弾性率(23 °C)が 7×10 °Pa未満である粘着層が形成されていることを特徴とする加熱剥離型粘着シートを提供する。前記熱膨張性粘着層が、硬化後又は乾燥後におけるせん断弾性率(23 °C)が 7×10 °Pa以上の粘着剤により形成され、また、熱膨張性粘着層上に形成されている粘着層が、硬化後又は乾燥後におけるせん断弾性率(23 °C)が 7×10 °Pa未満の粘着剤により形成されていることが好ましい。また、前記熱膨張性粘着層上に形成された粘着層の厚みとしては $0.01 \sim 10$ μ mであることが好ましい。さらにまた、熱膨張性粘着層としては、ゴム状有機弾性層を介して基材上に形成されていることが好ましい。

このような加熱剥離型粘着シートでは、さらに、熱膨張性粘着層の未発泡状態におけるせん断弾性率(9.5 °C)が 7×1.0 °Pa未満であってもよい。また、熱膨張性粘着層中の発泡剤の発泡開始温度が8.0 °Cを超えていることが好ましい。

15

20

10

5

本発明は、また、加熱剥離型粘着シートを用いて被着体を加工する方法であって、前記加熱剥離型粘着シートに被着体を貼り合わせて、被着体に加工処理を施すことを特徴とする被着体の加工方法を提供する。前記被着体としては、電子系部品類や半導体系部品類を好適に用いることができる。

本発明は、さらにまた、前記被着体の加工方法を利用して製造されたことを特徴とする電子部品や半導体部品を提供する。

25

第1図は、本発明の加熱剥離型粘着シートの一例を部分的に示す概略 断面図である。

5 発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明の実施の形態を、必要に応じて図面を参照しつつ詳細に説明する。なお、同一の部材や部分などには同一の符号を付している場合がある。

「加熱剥離型粘着シート」

10

20

本発明の加熱剥離型粘着シートは、基材の少なくとも一方の面に、熱膨張性粘着層、粘着層がこの順で形成された構成を有しており、前記熱膨張性粘着層は、発泡剤として熱膨張性微小球を含有しているとともに、且つ未発泡状態におけるせん断弾性率(23°C)が 7×10 °Pa以上である特性を有しており、また、前記熱膨張性粘着層上に形成された粘着層は、せん断弾性率(23°C)が 7×10 °Pa未満である特性を有している。このような加熱剥離型粘着シートとしては、例えば、第1図で示されるような構成の粘着シートなどが挙げられる。第1図は、本発明の加熱剥離型粘着シートの一例を部分的に示す概略断面図である。第1図において、1は加熱剥離型粘着シート、2は基材、3はゴム状有機弾性層、4は熱膨張性粘着層、5は粘着層、6はセパレータ(剥離ライナー)である。なお、熱膨張性粘着層4の未発泡状態におけるせん断弾性率(23°C)は、 7×10 °Pa以上であり、また、粘着層5のせん断弾性率(23°C)は、 7×10 °Pa未満である。

第1図に示される加熱剥離型粘着シート1は、基材2と、該基材2の 25 一方の面(片面)に形成されたゴム状有機弾性層3と、該ゴム状有機弾 性層3上に形成された熱膨張性粘着層4と、該熱膨張性粘着層4上に形

成された粘着層 5 とを有し、且つ、前記粘着層 5 はセパレータ 6 により保護された形態を有しており、さらに、熱膨張性粘着層 4 は、未発泡状態におけるせん断弾性率(2 3 \mathbb{C})が 7×1 0 6 P a 以上であり、また粘着層 5 は、せん断弾性率(2 3 \mathbb{C})が 7×1 0 6 P a 未満である。なお、ゴム状有機弾性層 3 は任意に設けることができる。

5

10

20

25

このように、本発明の加熱剥離型粘着シートは、熱膨張性粘着層は、 未発泡状態におけるせん断弾性率 (23℃)が7×10°Pa以上であ る特性を有しており、且つ熱膨張性粘着層上に形成された粘着層は、せ ん断弾性率 (23℃) が 7×10 ⁶ P a 未満である特性を有しているの で、弾力性とともに、優れた接着性を有しており、例えば、電子部品を 製造する際の加圧工程(加圧プレス工程)や、積層工程、切断工程では 、室温で加圧(加圧プレス)や積層、切断を行うことにより、加圧時に おける熱膨張性粘着層の変形や、積層や切断時における被着体のズレを 抑制又は防止することができる。一方、半導体部品を製造する際の研削 工程(バックグラインド工程など)や切断工程(ダイシング工程など) では、室温でバックグラインドやダイシングを行うことにより、チッピ ング(シリコンウエハ等の半導体系部品類や電子系部品類などの各種部 品の損傷)を防止させることができる。すなわち、本発明の加熱剥離型 粘着シートを用いて、被着体の加工を行うと、例えば、電子部品の製造 時の加圧工程では、熱膨張性粘着層の変形防止性を向上させることがで き、また、電子部品の製造時の積層工程や切断工程では、被着体のズレ 防止性を向上させることができ、さらにまた、半導体部品の製造時の研 削工程や切断工程では、低チッピング性(またはチッピング防止性)を 向上させることができる。

従って、前記加熱剥離型粘着シートを用いて被着体(電子系部品類や 半導体系部品類など)の加工を行うと、加工された加工品又は部品の精

度を向上させることができ、また、小型化にも対応させることができ、 さらにまた、歩留まりを防止して生産性を向上させることができる。

なかでも、熱膨張性粘着層は、未発泡状態におけるせん断弾性率(2 3℃)が7×10°Pa以上である特性を有しているとともに、未発泡 状態におけるせん断弾性率(80℃)が7×10°Pa未満である特性 を有していると [特に、未発泡状態におけるせん断弾性率(23℃)が 7×10°Pa以上である特性を有しているとともに、未発泡状態にお けるせん断弾性率 (95°C) が 7×10°Pa未満である特性を有して いると]、一旦、加温状態(もちろん、熱膨張性粘着層中の発泡剤の発 泡開始温度未満の温度であることが重要である)とすることにより、被 着体をより一層強く粘着させることができるようになる。そのため、電 子部品を製造する際の積層工程や切断工程、または半導体部品を製造す る際の研削工程や切断工程などでの粘着性が要求される工程では、一旦 、加温(もちろん、熱膨張性粘着層中の発泡剤の発泡開始温度未満の温 度であることが重要である)させた後(必要に応じて、室温まで冷却さ せることができる)、積層や切断、またはバックグラインドやダイシン グを行うことにより、積層や切断時、またはバックグラインドやダイシ ング時には、より一層強固に粘着させることができる。従って、加熱剥 離型粘着シートが、このような特性を有していると、電子部品を製造す る際の加圧工程の際に要求される弾力性と、電子部品を製造する際の積 層工程や切断工程の際や、半導体部品を製造する際の研削工程や切断工 程の際などに要求される接着性とを、ともに高いレベルで両立すること ができるので、加工された加工品又は部品の精度をより一層向上させる ことができ、また小型化にもより一層対応させることができ、さらにま た歩留まりを防止して生産性をより一層向上させることができる。

10

20

25

もちろん、加工後は、加熱処理により、容易に加工品(電子部品や半

導体部品など)を、加熱剥離型粘着シートから剥離させることができる。

(基材)

25

基材は、熱膨張性粘着層や粘着層等の支持母体として用いることがで 5 きる。基材としては、例えば、紙などの紙系基材;布、不織布、ネット などの繊維系基材;金属箔、金属板などの金属系基材;プラスチックの フィルムやシートなどのプラスチック系基材;ゴムシートなどのゴム系 基材:発泡シートなどの発泡体や、これらの積層体(特に、プラスチッ ク系基材と他の基材との積層体や、プラスチックフィルム(又はシート 10) 同士の積層体など)等の適宜な薄葉体を用いることができる。基材と しては、熱膨張性粘着層の加熱処理温度で溶融しない耐熱性に優れるも のが、加熱後の取扱性などの点より好ましい。基材としては、プラスチ ックのフィルムやシートなどのプラスチック系基材を好適に用いること ができる。このようなプラスチックのフィルムやシートにおける素材と しては、例えば、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、エ チレンープロピレン共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体(EVA) 等のαーオレフィンをモノマー成分とするオレフィン系樹脂;ポリエ チレンテレフタレート (PET)、ポリエチレンナフタレート (PEN)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)等のポリエステル;ポリ塩 20 化ビニル (PVC) ; ポリフェニレンスルフィド (PPS) ; ポリアミ ド(ナイロン)、全芳香族ポリアミド(アラミド)等のアミド系樹脂; ポリエーテルエーテルケトン (PEEK) などが挙げられる。これらの 素材は単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

なお、基材として、プラスチック系基材が用いられている場合は、延伸処理等により伸び率などの変形性を制御していてもよい。また、基材

としては、熱膨張性粘着層などに放射線硬化性の物質を使用する際は、 放射線の透過を阻害しないものを使用することが好ましい。

基材の厚さは、強度や柔軟性、使用目的などに応じて適宜に選択でき、例えば、一般的には 1000μ m以下(例えば、 $1\sim1000\mu$ m)、好ましくは $1\sim500\mu$ m、さらに好ましくは $3\sim300\mu$ m、特に $5\sim250\mu$ m程度であるが、これらに限定されない。なお、基材は単層の形態を有していてもよく、積層された形態を有していてもよい。

基材の表面は、熱膨張性粘着層等との密着性を高めるため、慣用の表面処理、例えば、コロナ処理、クロム酸処理、オゾン暴露、火炎暴露、高圧電撃暴露、イオン化放射線処理等の化学的又は物理的方法による酸化処理等が施されていてもよく、下塗り剤によるコーティング処理等が施されていてもよい。また、熱膨張性粘着層等との剥離性を付与するために、例えば、シリコーン系樹脂やフッ素系樹脂等の剥離剤などによるコーティング処理が施されていてもよい。

なお、基材の少なくとも一方の面(片面または両面)には、熱膨張性 粘着層が、ゴム状有機弾性層等の中間層を介して又は介さずに設けられ ている。また、基材を熱膨張性粘着層の内部に埋設した形態などとする こともできる。

20 (熱膨張性粘着層)

5

10

25

熱膨張性粘着層としては、前述のように、硬化後又は乾燥後で、未発泡状態におけるせん断弾性率(23°C)が、 7×10^6 Pa以上(好ましくは 1×10^7 Pa以上)である特性を有している。なかでも、熱膨張性粘着層としては、硬化後又は乾燥後で、未発泡状態におけるせん断弾性率(23°C)が、 7×10^6 Pa以上(好ましくは 1×10^7 Pa以上)であるとともに、硬化後又は乾燥後で、未発泡状態におけるせん断

弾性率(80°C)が、 7×10^6 Pa未満(好ましくは 5×10^6 Pa以下)である特性を有していることが好ましい。特に、熱膨張性粘着層としては、硬化後又は乾燥後で、未発泡状態におけるせん断弾性率(23°C)が、 7×10^6 Pa以上(好ましくは 1×10^7 Pa以上)であるとともに、硬化後又は乾燥後で、未発泡状態におけるせん断弾性率(95°C)が、 7×10^6 Pa未満(好ましくは 5×10^6 Pa以下)である特性を有していることが好適である。

なお、本明細書において記述しているせん断弾性率とは、せん断貯蔵弾性率のことを意味している。熱膨張性粘着層のせん断弾性率(せん断貯蔵弾性率)の測定方法としては、特に制限されないが、公知乃至慣用の動的粘弾性特性測定方法を採用することができる。具体的には、動的粘弾性測定装置としては、レオメトリック社製の商品名「ARES」を用いることができる。また、測定条件としては、温度は23 $^{\circ}$ 、80 $^{\circ}$ 又は95 $^{\circ}$ であり、測定周波数:1Hz、サンプル厚さ(熱膨張性粘着層の厚さ):約1.0mm又は約2.0mm、歪み:0.1%(23 $^{\circ}$)又は0.3%(80 $^{\circ}$ または95 $^{\circ}$)、プレート:直径7.9mm中のパラレルプレートの治具の条件を採用することができる。なお、せん断弾性率の測定において、高温側の温度(80 $^{\circ}$ 、95 $^{\circ}$)としては、再現性や精度の観点より、80 $^{\circ}$ よりも、95 $^{\circ}$ の方が好ましい。また、熱膨張性粘着剤層の厚さとしては、熱膨張性粘着剤層の厚みの誤差を低減させる観点より、約1.0mmよりも、約2.0mmの方が好ましい。

10

20

25

なお、熱膨張性粘着層を構成する粘着剤のせん断弾性率は、粘着剤中のベースポリマーや添加剤(架橋剤、粘着付与剤など)の種類やその含有量、発泡剤(熱膨張性微小球など)の種類やその含有量などにより、調整することができる。

このような熱膨張性粘着層は、前述のように、粘着性を付与するため の粘着剤と、熱膨張性を付与するための発泡剤とを含んでいる。そのた め、例えば、加熱剥離型粘着シートを、熱膨張性粘着層上に形成されて いる粘着層「せん断弾性率(23℃)が7×10°Pa未満である粘着 層〕を利用して、被着体(例えば、半導体ウエハ等の部材又は部品など)に貼着した場合、任意なときに熱膨張性粘着層を加熱して、発泡剤(熱膨張性微小球など)を発泡及び/又は膨張処理させることにより、熱 膨張性粘着層が膨張し、この膨張により、熱膨張性粘着層上に形成され た粘着層と、被着体との接着面積(接触面積)が減少し、熱膨張性粘着 層上に形成された粘着層による接着力が減少して、加熱剥離型粘着シー トを容易に、貼着している被着体から剥離させることができる。

5

10

20

25

熱膨張性粘着層において用いられている発泡剤としては、特に制限さ れないが、熱膨張性微小球を好適に用いることができる。発泡剤は単独 で又は2種以上組み合わせて使用することができる。熱膨張性微小球(15 マイクロカプセル)としては、公知の熱膨張性微小球から適宜選択する ことができる。熱膨張性微小球としては、マイクロカプセル化していな い発泡剤では、良好な剥離性を安定して発現させることができない場合 があるので、マイクロカプセル化されている発泡剤を好適に用いること ができる。このような熱膨張性微小球としては、例えば、イソブタン、 プロパン、ペンタンなどの加熱により容易にガス化して膨張する物質を 、弾性を有する殼内に内包させた微小球などが挙げられる。前記殼は、 熱溶融性物質や熱膨張により破壊する物質で形成される場合が多い。前 記殻を形成する物質として、例えば、塩化ビニリデンーアクリロニトリ ル共重合体、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリメチ ルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ スルホンなどが挙げられる。熱膨張性微小球は、慣用の方法、例えば、

コアセルベーション法や、界面重合法などにより製造できる。なお、熱膨張性微小球には、例えば、商品名「マツモトマイクロスフェアー」[

松本油脂製薬(株)製]などの市販品もある。

14

PCT/JP2005/003069

WO 2005/087888

5

10

20

25

本発明では、発泡剤としては、熱膨張性微小球以外の発泡剤も用いる こともできる。このような発泡剤としては、種々の無機系発泡剤や有機 系発泡剤などの各種発泡剤を適宜選択して使用することができる。無機 系発泡剤の代表的な例としては、例えば、炭酸アンモニウム、炭酸水素 アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、亜硝酸アンモニウム、水酸化ホウ 素ナトリウム、各種アジド類などが挙げられる。また、有機系発泡剤の 代表的な例としては、例えば、水;トリクロロモノフルオロメタン、ジ クロロモノフルオロメタンなどの塩フッ化アルカン系化合物;アゾビス イソブチロニトリル、アゾジカルボンアミド、バリウムアゾジカルボキ シレートなどのアゾ系化合物;パラトルエンスルホニルヒドラジド、ジ フェニルスルホンー3,3~ージスルホニルヒドラジド、4,4~一才 キシビス (ベンゼンスルホニルヒドラジド)、アリルビス (スルホニル ヒドラジド)などのヒドラジン系化合物;pートルイレンスルホニルセ ミカルバジド、4,4´ーオキシビス(ベンゼンスルホニルセミカルバ ジド)などのセミカルバジド系化合物;5ーモルホリルー1,2,3, 4-チアトリアゾールなどのトリアゾール系化合物;N,N´ージニト ロソペンタメチレンテロラミン、N, N´ージメチルーN, N´ージニ トロソテレフタルアミドなどのN-ニトロソ系化合物などが挙げられる

熱膨張性微小球などの発泡剤の熱膨張開始温度(発泡開始温度)としては、特に制限されないが、80 $^{\circ}$ (特に95 $^{\circ}$)を超えていることが好ましい。発泡剤(熱膨張性微小球など)の熱膨張開始温度としては、例えば、85 $^{\circ}$ 200 $^{\circ}$ (なかでも100 $^{\circ}$ 200 $^{\circ}$ 、特に100 $^{\circ}$

170℃)程度であることが好ましい。

5

10

20

25

なお、本発明において、熱膨張性微小球などの発泡剤の熱膨張開始温 度(発泡開始温度)とは、加熱により、発泡剤が膨張(発泡)しはじめ る温度のことを意味しており、例えば、発泡剤(熱膨張性微小球など) を含有する熱膨張性粘着層を有する加熱剥離型粘着シートの剥離開始温 度に相当(または対応)している。加熱剥離型粘着シートの剥離開始温 度としては、例えば、加熱処理により、発泡剤(熱膨張性微小球など) を含有する熱膨張性粘着層による接着力を加熱前の接着力の10%以下 に低下させることができる最低の加熱処理温度とすることができる。従 って、発泡剤(熱膨張性微小球など)の熱膨張開始温度は、発泡剤(熱 膨張性微小球など)を含有する熱膨張性粘着層を有する加熱剥離型粘着 シートの剥離開始温度、すなわち、発泡剤(熱膨張性微小球など)を含 有する熱膨張性粘着層による接着力を加熱前の接着力の10%以下に低 下させることができる最低の加熱処理温度を測定することにより、求め ることができる。具体的には、加熱剥離型粘着シートの発泡剤(熱膨張 性微小球など)が含まれている熱膨張性粘着層の表面に、幅が20mm で且つ厚みが23μmのポリエチレンテレフタレートフィルム [商品名 「ルミラーS10#25」(東レ社製);「PETフィルム」と称する 場合がある〕を、ハンドローラで気泡が混入しないように貼り合わせて 、試験片を作製する。この試験片を、PETフィルムを貼り合わせてか ら30分後に、PETフィルムを180°の剥離角度で引き剥がして、 その際の接着力(測定温度:23℃、引張速度:300mm/min、 剥離角度:180°)を測定し、該接着力を「初期接着力」とする。ま た、前記方法にて作製した試験片を、各温度(加熱処理温度)に設定さ れた熱循環式乾燥機に1分間入れて、熱循環式乾燥機から取り出した後 、23℃に2時間放置させ、その後、PETフィルムを180°の剥離

角度で引き剥がして、その際の接着力(測定温度:23℃、引張速度:300mm/min、剥離角度:180°)を測定し、該接着力を「加熱処理後の接着力」とする。そして、加熱処理後の接着力が、初期接着力の10%以下になる最低の加熱処理温度を求める。この最低の加熱処理温度を、発泡剤(熱膨張性微小球など)の熱膨張開始温度とすることができる。

5

10

20

25

加熱処理により、熱膨張性粘着層の接着力を効率よく且つ安定して低下させるため、体積膨張率が5倍以上、なかでも7倍以上、特に10倍以上となるまで破裂しない適度な強度を有する発泡剤が好ましい。

発泡剤(熱膨張性微小球など)の配合量は、熱膨張性粘着層の膨張倍率や接着力の低下性などに応じて適宜設定しうるが、一般には熱膨張性粘着層を形成する粘着剤のベースポリマー100重量部に対して、例えば1~150重量部、好ましくは10~130重量部、さらに好ましくは25~100重量部である。

なお、発泡剤として熱膨張性微小球を用いた場合、該熱膨張性微小球の粒径(平均粒子径)としては、熱膨張性粘着層の厚みなどに応じて適宜選択することができる。熱膨張性微小球の平均粒子径としては、例えば、 100μ m以下(好ましくは 80μ m以下、さらに好ましくは $1\sim50\mu$ m、特に $1\sim30\mu$ m)の範囲から選択することができる。なお、熱膨張性微小球の粒径の調整は、熱膨張性微小球の生成過程で行われていてもよく、生成後、分級などの手段により行われてもよい。

また、熱膨張性粘着層を形成するために用いられている粘着剤としては、硬化後又は乾燥後のせん断弾性率(23°C)が、 7×10 Pa以上(好ましくは 1×10 Pa以上)となる粘着剤を用いることができ、なかでも、硬化後又は乾燥後のせん断弾性率(23°C)が、 7×10 Pa以上(好ましくは 1×10 Pa以上)となるとともに、硬化後又

は乾燥後のせん断弾性率(80°C)が、 7×10 °Pa未満(好ましくは 5×10 °Pa以下)となる粘着剤が好適であり、特に、硬化後又は乾燥後のせん断弾性率(23°C)が、 7×10 °Pa以上(好ましくは 1×10 7Pa以上)となるとともに、硬化後又は乾燥後のせん断弾性率(95°C)が、 7×10 °Pa未満(好ましくは 5×10 °Pa以下)となる粘着剤が好適である。

5

10

20

粘着剤としては、前記特性を有していれば特に制限されないが、加熱時に発泡剤(熱膨張性微小球など)の発泡乃至膨張を可及的に拘束しないようなものが好ましい。粘着剤としては、例えば、ゴム系粘着剤、アクリル系粘着剤、ビニルアルキルエーテル系粘着剤、シリコーン系粘着剤、ポリエステル系粘着剤、ポリアミド系粘着剤、ウレタン系粘着剤、これらの粘着剤に融点が約200℃以下の熱溶融性樹脂を配合したクリープ特性改良型粘着剤などの公知の粘着剤(例えば、特開昭56-61468号公報、特開昭61-174857号公報、特開昭63-17981号公報、特開昭56-13040号公報等参照)の中から、前記特性を有する粘着剤を適宜選択して用いることができる。また、粘着剤としては、放射線硬化型粘着剤(又はエネルギー線硬化型粘着剤)を用いることができる。これらの粘着剤は単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

なお、粘着剤が2種以上の粘着剤により構成されている場合は、もちろん、2種以上の粘着剤により構成された粘着剤が、前記特性を有していることが重要である。

粘着剤としては、ゴム系粘着剤、アクリル系粘着剤を好適に用いることができ、特にアクリル系粘着剤が好適である。ゴム系粘着剤としては、天然ゴムや各種の合成ゴム[例えば、ポリイソプレンゴム、スチレン

・ブタジエン (SB) ゴム、スチレン・イソプレン (SI) ゴム、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体 (SIS) ゴム、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体 (SBS) ゴム、スチレン・エチレン・ブチレンブロック共重合体 (SEBS) ゴム、スチレン・エチレン・プロピレン・スチレンブロック共重合体 (SEPS) ゴム、スチレン・エチレン・プロピレンブロック共重合体 (SEPS) ゴム、スチレン・エチレン・プロピレンブロック共重合体 (SEP) ゴム、再生ゴム、ブチルゴム、ポリイソブチレンや、これらの変性体など]をベースポリマーとしたゴム系粘着剤が挙げられる。

5

また、アクリル系粘着剤としては、(メタ)アクリル酸アルキルエス テルの1種又は2種以上を単量体成分として用いたアクリル系重合体(10 単独重合体又は共重合体)をベースポリマーとするアクリル系粘着剤が 挙げられる。前記アクリル系粘着剤における(メタ)アクリル酸アルキ ルエステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)ア クリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イ ソプロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチ ル、(メタ) アクリル酸 s ーブチル、(メタ) アクリル酸 t ーブチル、 (メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ) アクリル酸ヘプチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル 酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)ア クリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸イソノニル、(メタ)アクリル酸 20 デシル、(メタ)アクリル酸イソデシル、(メタ)アクリル酸ウンデシ ル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸トリデシル、(メタ)アクリル酸テトラデシル、(メタ)アクリル酸ペンタデシル、(メタ)アクリル酸ヘキサデシル、(メタ)アクリル酸ヘプタデシル、(メタ)アクリル酸オクタデシル、(メタ)アクリル酸ノナデシル、(メ 25 タ)アクリル酸エイコシルなどの(メタ)アクリル酸C₁₋₂₀アルキル

エステル [好ましくは (メタ) アクリル酸 C_{4-18} アルキル (直鎖状又は分岐鎖状のアルキル) エステル] などが挙げられる。

なお、前記アクリル系重合体は、凝集力、耐熱性、架橋性などの改質 を目的として、必要に応じて、前記(メタ)アクリル酸アルキルエステ ルと共重合可能な他の単量体成分に対応する単位を含んでいてもよい。 このような単量体成分として、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、カ ルボキシエチルアクリレート、カルボキシペンチルアクリレート、イタ コン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸などのカルボキシル基含有 モノマー;無水マレイン酸、無水イコタン酸などの酸無水物基含有モノ マー;(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒド ロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシブチル、(メタ)アク リル酸ヒドロキシヘキシル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシオクチル、 (メタ) アクリル酸ヒドロキシデシル、(メタ) アクリル酸ヒドロキシ ラウリル、(4ーヒドロキシメチルシクロヘキシル)メチルメタクリレ ートなどのヒドロキシル基含有モノマー;スチレンスルホン酸、アリル スルホン酸、2-(メタ)アクリルアミドー2-メチルプロパンスルホ ン酸、(メタ)アクリルアミドプロパンスルホン酸、スルホプロピル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルオキシナフタレンスルホン 酸などのスルホン酸基含有モノマー;2-ヒドロキシエチルアクリロイ ルホスフェートなどのリン酸基含有モノマー;(メタ)アクリルアミド 、N, N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-ブチル(メタ)アク リルアミド、Nーメチロール(メタ)アクリルアミド、Nーメチロール プロパン(メタ)アクリルアミドなどの(N-置換)アミド系モノマー ; (メタ)アクリル酸アミノエチル、(メタ)アクリル酸N, Nージメ チルアミノエチル、(メタ)アクリル酸t-ブチルアミノエチルなどの (メタ) アクリル酸アミノアルキル系モノマー; (メタ) アクリル酸メ

10

20

25

トキシエチル、(メタ)アクリル酸エトキシエチルなどの(メタ)アク リル酸アルコキシアルキル系モノマー;N-シクロヘキシルマレイミド 、N-イソプロピルマレイミド、N-ラウリルマレイミド、N-フェニ ルマレイミドなどのマレイミド系モノマー;N-メチルイタコンイミド 、N-エチルイタコンイミド、N-ブチルイタコンイミド、N-オクチ 5 ルイタコンイミド、N-2-エチルヘキシルイタコンイミド、N-シク ロヘキシルイタコンイミド、Nーラウリルイタコンイミドなどのイタコ ンイミド系モノマー; N- (メタ) アクリロイルオキシメチレンスクシ ンイミド、N-(メタ) アクルロイル-6-オキシヘキサメチレンスク シンイミド、N-(メタ)アクリロイル-8-オキシオクタメチレンス 10 クシンイミドなどのスクシンイミド系モノマー;酢酸ビニル、プロピオ ン酸ビニル、Nービニルピロリドン、メチルビニルピロリドン、ビニル ピリジン、ビニルピペリドン、ビニルピリミジン、ビニルピペラジン、 ビニルピラジン、ビニルピロール、ビニルイミダゾール、ビニルオキサ ゾール、ビニルモルホリン、Nービニルカルボン酸アミド類、スチレン 、αーメチルスチレン、Nービニルカプロラクタムなどのビニル系モノ マー;アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアノアクリレー トモノマー; (メタ) アクリル酸グリシジルなどのエポキシ基含有アク リル系モノマー;(メタ)アクリル酸ポリエチレングリコール、(メタ)アクリル酸ポリプロピレングリコール、(メタ)アクリル酸メトキシ 20 エチレングリコール、(メタ)アクリル酸メトキシポリプロピレングリ コールなどのグリコール系アクリルエステルモノマー;(メタ)アクリ ル酸テトラヒドロフルフリル、フッ素(メタ)アクリレート、シリコー ン(メタ)アクリレートなどの複素環、ハロゲン原子、ケイ素原子など を有するアクリル酸エステル系モノマー;ヘキサンジオールジ(メタ) 25 アクリレート、(ポリ) エチレングリコールジ(メタ) アクリレート、

PCT/JP2005/003069 **WO** 2005/087888 21

(ポリ) プロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチル グリコールジ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ペ ンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトー ルヘキサ(メタ)アクリレート、エポキシアクリレート、ポリエステル アクリレート、ウレタンアクリレート、ジビニルベンゼン、ブチルジ(メタ)アクリレート、ヘキシルジ(メタ)アクリレートなどの多官能モ ノマー:イソプレン、ブタジエン、イソブチレンなどのオレフィン系モ ノマー;ビニルエーテルなどのビニルエーテル系モノマー等が挙げられ る。これらの単量体成分は1種又は2種以上使用できる。

粘着剤は、粘着性成分(ベースポリマー)等のポリマー成分などのほ かに、粘着剤の種類等に応じて、架橋剤(例えば、ポリイソシアネート 、アルキルエーテル化メラミン化合物など)、粘着付与剤(例えば、ロ ジン誘導体樹脂、ポリテルペン樹脂、石油樹脂、油溶性フェノール樹脂 などからなる常温で固体、半固体あるいは液状のもの)、可塑剤、充填 剤、老化防止剤などの適宜な添加剤を含んでいてもよい。

10

20

熱膨張性粘着層は、例えば、粘着剤と、発泡剤(熱膨張性微小球など) と、必要に応じて溶媒やその他の添加剤などとを混合して、シート状 の層に形成する慣用の方法により形成することができる。具体的には、 例えば、粘着剤、発泡剤(熱膨張性微小球など)、および必要に応じて 溶媒やその他の添加剤を含む混合物を、基材や、後述するゴム状有機弾 性層上に塗布する方法、適当なセパレータ(剥離紙など)上に前記混合 物を塗布して熱膨張性粘着層を形成し、これを基材又はゴム状有機弾性 層上に転写 (移着) する方法などにより、熱膨張性粘着層を形成するこ とができる。なお、熱膨張性粘着層を塗布する際には、スピンコートや 25 一般の粘着剤塗工機に用いられる装置(例えば、ファンテンダコーター

や、キスコーターなど)を用いることができる。

なお、熱膨張性粘着層は単層、複層の何れであってもよい。

熟膨張性粘着層の厚さは、接着力の低減性などにより適宜に選択することができ、例えば、 $5\sim300\mu$ m、好ましくは $20\sim150\mu$ m程度である。但し、発泡剤として熱膨張性微小球が用いられている場合、熱膨張性粘着層の厚さは、含まれている熱膨張性微小球の最大粒径よりも厚い方が好ましい。熱膨張性粘着層の厚さが薄すぎると、熱膨張性微小球の凹凸により表面平滑性が損なわれ、加熱前(未発泡状態)の接着性が低下する。また、加熱処理による熱膨張性粘着層の変形度が小さく、接着力が円滑に低下しにくくなる。一方、熱膨張性粘着層の厚さが厚すぎると、加熱処理による発泡後に、熱膨張性粘着層に凝集破壊が生じやすくなる。

(粘着層)

5

10

20

25

熱膨張性粘着層上に形成されている粘着層(「表面粘着層」と称する場合がある)は、被着体に貼付する粘着層として用いられている。表面粘着層としては、前述のように、せん断弾性率(23°C)が 7×10 °6 Pa未満(好ましくは 5×10 °Pa以下)である特性を有している。そのため、表面粘着層は、常温(23°C)において、優れた接着性を発揮することができる。従って、このように、表面粘着層が、常温で優れた接着性を発揮できるので、常温であっても、加熱剥離型粘着シートを被着体に容易に貼り付けることができる。

このような表面粘着層を形成する粘着剤としては、硬化後又は乾燥後のせん断弾性率(23°C)が 7×10 °Pa未満(好ましくは 5×10 °Pa以下)となる粘着剤を用いることができる。表面粘着層を形成する粘着剤としては、前記特性を有していれば特に制限されないが、前記熱

膨張性粘着層において用いられる粘着剤として例示された粘着剤(例え ば、ゴム系粘着剤、アクリル系粘着剤、ビニルアルキルエーテル系粘着 剤、シリコーン系粘着剤、ポリエステル系粘着剤、ポリアミド系粘着剤 、ウレタン系粘着剤、フッ素系粘着剤、スチレンージエンブロック共重 合体系粘着剤、クリープ特性改良型粘着剤、放射線硬化型粘着剤など) 等の公知乃至慣用の粘着剤を用いることができる。これらの粘着剤は単 独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。表面粘着層を形 成するための粘着剤には、例えば、可塑剤、充填剤、界面活性剤、老化 防止剤、粘着性付与剤などの公知乃至慣用の添加剤が配合されていても よい。

5

10

20

25

なお、表面粘着層としては、熱膨張性を有していてもよいが、熱膨張 性を有していないことが好ましい。すなわち、表面粘着層としては非熱 膨張性粘着層が好適である。

表面粘着層の厚さとしては、特に制限されないが、0.01~10μ m (好ましくは $0.02\sim 5\mu m$ 、さらに好ましくは $0.05\sim 2\mu m$) の範囲から選択することができる。表面粘着層の厚さが厚すぎると、 加熱により熱膨張性粘着層を発泡させる際に、発泡による剥離力が表面 粘着層に吸収されてしまい、熱剥離性が低下して不利になってしまう場 合がある。一方、表面粘着層の厚さが薄すぎると、粘着力を十分に発現 できず、被着体を強固に固定することができなくなってしまう場合があ る。

表面粘着層の形成方法としては、前記熱膨張性粘着層と同様の方法(例えば、基材上に塗布する方法、セパレータ上に塗布して粘着層を形成 した後、これを基材上に転写する方法など)を利用することができる。 なお、表面粘着層を塗布する際には、スピンコートや一般の粘着剤塗工 機に用いられる装置(例えば、ファンテンダコーターや、キスコーター

PCT/JP2005/003069 **WO** 2005/087888 24

など)を用いることができる。

なお、表面粘着層は単層、複層の何れであってもよい、

(中間層)

5

10

20

25

本発明の加熱剥離型粘着シートでは、中間層を有していてもよい。こ のような中間層としては、剥離性の付与を目的とした剥離剤のコーティ ング層や、密着力の向上を目的とした下塗り剤のコーティング層などが 挙げられる。なお、剥離剤のコーティング層や下塗り剤のコーティング 層以外の中間層としては、例えば、良好な変形性の付与を目的とした層 、被着体(半導体ウエハなど)への接着面積の増大を目的とした層、接 着力の向上を目的とした層、被着体(半導体ウエハなど)の表面形状に 良好に追従させることを目的とした層、加熱による接着力低減の処理性 の向上を目的とした層、加熱後の被着体(半導体ウエハなど)よりの剥 離性の向上を目的とした層などが挙げられる。特に、加熱剥離型粘着シ 15 一トの変形性の付与や加熱後の剥離性の向上などの点より、基材と熱膨 張性粘着層との間の中間層として、第1図で示されるように、ゴム状有 機弾性層を設けることができる。

第1図に示される加熱剥離型粘着シート1では、熱膨張性粘着層4は 、ゴム状有機弾性層3を介して基材2上に形成されている。このように 、ゴム状有機弾性層を設けることにより、加熱剥離型粘着シートを被着 体に接着する際に、前記加熱剥離型粘着シートの表面(熱膨張性粘着層 の表面)を被着体の表面形状に良好に追従させて、接着面積を大きくす ることができ、また、前記加熱剥離型粘着シートを被着体から加熱剥離 する際に、熱膨張性粘着層の加熱膨張を高度に(精度よく)コントロー ルし、熱膨張性粘着層を厚さ方向へ優先的に且つ均一に膨張させること ができる。すなわち、ゴム状有機弾性層は、加熱剥離型粘着シートを被

着体に接着する際にその表面が被着体の表面形状に追従して大きい接着面積を提供する働きと、加熱剥離型粘着シートより被着体を剥離するために熱膨張性粘着層を加熱して発泡及び/又は膨張させる際に加熱剥離型粘着シートの面方向における発泡及び/又は膨張の拘束を少なくして熱膨張性粘着層が三次元的構造変化することによるウネリ構造形成を助長する働きをすることができる。

5

10

20

25

なお、ゴム状有機弾性層は、前述のように、必要に応じて設けられる 層であり、必ずしも設けられていなくてもよい。

ゴム状有機弾性層は、熱膨張性粘着層の基材側の面に、熱膨張性粘着層に重畳させた形態で設けることが好ましい。なお、基材と熱膨張性粘着層との間の中間層以外の層としても設けることができる。ゴム状有機弾性層は、基材の片面又は両面に介在させることができる。

ゴム状有機弾性層は、例えば、ASTM D-2240に基づくD型シュアーD型硬度が、50以下、特に40以下の天然ゴム、合成ゴム又はゴム弾性を有する合成樹脂により形成することが好ましい。前記合成ゴム又はゴム弾性を有する合成樹脂としては、例えば、ニトリル系、ジェン系、アクリル系などの合成ゴム;ポリオレフィン系、ポリエステル系などの熱可塑性エラストマー;エチレンー酢酸ビニル共重合体、ポリウレタン、ポリブタジエン、軟質ポリ塩化ビニルなどのゴム弾性を有する合成樹脂などが挙げられる。なお、ポリ塩化ビニルなどのように本質的には硬質系ポリマーであっても、可塑剤や柔軟剤等の配合剤との組み合わせによりゴム弾性が発現しうる。このような組成物も、前記ゴム状有機弾性層の構成材料として使用できる。また、熱膨張性粘着層を構成する粘着剤等の粘着性物質などもゴム状有機弾性層の構成材料として用いることができる。

ゴム状有機弾性層は、例えば、前記天然ゴム、合成ゴム又はゴム弾性

を有する合成樹脂などのゴム状有機弾性層形成材を含むコーティング液を基材上に塗布する方式(コーティング法)、前記ゴム状有機弾性層形成材からなるフィルム、又は予め1層以上の熱膨張性粘着層上に前記ゴム状有機弾性層形成材からなる層を形成した積層フィルムを基材と接着する方式(ドライラミネート法)、基材の構成材料を含む樹脂組成物と前記ゴム状有機弾性層形成材を含む樹脂組成物とを共押出しする方式(共押出し法)などの形成方法により形成することができる。

なお、ゴム状有機弾性層は、天然ゴムや合成ゴム又はゴム弾性を有する合成樹脂を主成分とする粘着性物質で形成されていてもよく、また、かかる成分を主体とする発泡フィルム等で形成されていてもよい。発泡は、慣用の方法、例えば、機械的な攪拌による方法、反応生成ガスを利用する方法、発泡剤を使用する方法、可溶性物質を除去する方法、スプレーによる方法、シンタクチックフォームを形成する方法、焼結法などにより行うことができる。

ゴム状有機弾性層等の中間層の厚さは、例えば、5~300μm、好ましくは20~150μm程度である。なお、中間層が、例えば、ゴム状有機弾性層である場合、ゴム状有機弾性層の厚さが薄すぎると、加熱発泡後の3次元的構造変化を形成することができず、剥離性が悪化する場合がある。ゴム状有機弾性層等の中間層は単層であってもよく、2以上の層で構成してもよい。

また、ゴム状有機弾性層等の中間層としては、熱膨張性粘着層などに 放射線硬化性の物質を使用する際は、放射線の透過を阻害しないものを 使用することが好ましい。

25 (セパレータ)

5

10

第1図では、熱膨張性粘着層上に形成された粘着層(表面粘着層)の

保護材としてセパレータ(剥離ライナー)が用いられているが、セパレータは必ずしも設けられていなくてもよい。なお、表面粘着層以外の粘着層が設けられている場合、その粘着層の保護材としても、セパレータ(剥離ライナー)が用いられていてもよい。

なお、セパレータは、該セパレータにより保護されている粘着層を利用する際に(すなわち、セパレータにより保護されている粘着層に被着体を貼着する際に)剥がされる。

このようなセパレータとしては、慣用の剥離紙などを使用できる。具体的には、セパレータとしては、例えば、シリコーン系、長鎖アルキル系、フッ素系、硫化モリブデン等の剥離剤により表面処理されたプラスチックフィルムや紙等の剥離層を有する基材;ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体、クロロフルオロエチレン・フッ化ビニリデン共重合体等のフッ素系ポリマーからなる低接着性基材;オレフィン系樹脂(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなど)等の無極性ポリマーからなる低接着性基材などを用いることができる。なお、セパレータは、熟膨張性粘着層を支持するための基材として用いることも可能である。

なお、セパレータは公知乃至慣用の方法により形成することができる 20。また、セパレータの厚さ等も特に制限されない。

(他の層)

5

10

加熱剥離型粘着シートとしては、基材の少なくとも一方の面に、熱膨 張性粘着層、表面粘着層がこの順で形成されていればよく、例えば、(25 1)基材の片面に熱膨張性粘着層、粘着層がこの順で形成された形態の 加熱剥離型粘着シート、(2)基材の両面に熱膨張性粘着層、粘着層が この順で形成された形態の加熱剥離型粘着シート、(3)基材の一方の面に熱膨張性粘着層、粘着層がこの順で形成され且つ他方の面に非熱膨張性粘着層(熱膨張性を有していない粘着層)が形成された形態の加熱剥離型粘着シートなどが挙げられる。なお、基材の両面に熱膨張性粘着層が形成されている場合、少なくとも一方の熱膨張性粘着層が、前記特性を有していればよい。また、加熱剥離型粘着シートでは、例えば、基材と熱膨張性粘着層との間に1層又は2層以上の中間層(ゴム状有機弾性層など)を有していてもよい。

10 (非熱膨張性粘着層)

5

20

25

前記非熱膨張性粘着層を形成するための粘着剤としては、特に制限されず、上記熱膨張性粘着層において用いられる粘着剤として例示された粘着剤(例えば、ゴム系粘着剤、アクリル系粘着剤、ビニルアルキルエーテル系粘着剤、シリコーン系粘着剤、ポリエステル系粘着剤、ポリアミド系粘着剤、ウレタン系粘着剤、フッ素系粘着剤、スチレンージエンブロック共重合体系粘着剤、クリープ特性改良型粘着剤、放射線硬化型粘着剤など)等の公知乃至慣用の粘着剤を用いることができる。これらの粘着剤は単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。非熱膨張性粘着層を形成するための粘着剤には、例えば、可塑剤、充填剤、界面活性剤、老化防止剤、粘着性付与剤などの公知乃至慣用の添加剤が配合されていてもよい。

非熱膨張性粘着層の厚さとしては、例えば、 300μ m以下(例えば、 $1\sim300\mu$ m、好ましくは $5\sim100\mu$ m)であってもよい。なお、非熱膨張性粘着層の形成方法としては、前記熱膨張性粘着層や表面粘着層などと同様の方法(例えば、基材上に塗布する方法、セパレータ上に塗布して粘着層を形成した後、これを基材上に転写する方法など)を

PCT/JP2005/003069 **WO** 2005/087888 29

利用することができる。なお、非熱膨張性粘着層は単層、複層の何れで あってもよい。

本発明の加熱剥離型粘着シートは、両面が接着面となっている両面接 着シートの形態を有していてもよいが、片面のみが接着面となっている 接着シートの形態を有していることが好ましい。従って、加熱剥離型粘 着シートは、基材の片面に、熱膨張性粘着層、表面粘着層がこの順で形 成されている形態の加熱剥離型粘着シートであることが好適である。

5

10

また、加熱剥離型粘着シートは、ロール状に巻回された形態で形成さ れていてもよく、シートが積層された形態で形成されていてもよい。加 熱剥離型粘着シートがロール状に巻回された形態を有している場合、例 えば、熱膨張性粘着層上に形成された粘着層(表面粘着層)を、セパレ ータにより保護した状態でロール状に巻回して、すなわち、基材と、前 記基材の一方の面に形成された熱膨張性粘着層と、該熱膨張性粘着層上 15 に形成された粘着層と、該粘着層上に形成されたセパレータと、必要に 応じて基材および熱膨張性粘着層の間に形成された中間層(ゴム状有機 弾性層など)とで構成された状態でロール状に巻回して、ロール状に巻 回された状態又は形態の加熱剥離型粘着シートとして作製することがで きる。

なお、ロール状に巻回された状態又は形態の加熱剥離型粘着シートと 20 しては、基材と、前記基材の一方の面に形成された熱膨張性粘着層およ び表面粘着層と、前記基材の他方の面に形成された剥離処理層(背面処 理層)とで構成されていてもよい。

加熱剥離型粘着シートは、シート状、テープ状などの形態を有するこ とができる。 25

本発明の加熱剥離型粘着シートは、前記構成を有しているので「すな

わち、熱膨張性粘着層のせん断弾性率(未発泡状態;23℃)が7×1 O ⁶ P a 以上であり、熱膨張性粘着層上に形成された粘着層のせん断弾 性率 (未発泡状態; 23℃) が 7×10 °Pa未満である特性を有して いるので]、被着体の加工に際して被着体に接着させる際には、常温(23℃)であっても容易に接着させることができ、また、電子部品の製 造時などでの加圧工程を含む被着体の加工時には、加圧工程での加圧に よる熱膨張性粘着層の変形が防止されており、さらにまた、電子部品の 製造時などでの積層工程や切断工程、半導体部品の製造時などでの研削 工程や切断工程では、優れた粘着性を発揮させることができ、しかも加 工後は、容易に加工品を剥離させることができる。従って、被着体の加 工の際の固定用として好適な粘弾力および接着力を発揮することができ 、また、粘着目的達成後に、接着状態を解きたいときには、加熱により 粘着力を低減して被着体を容易に剥離乃至分離することができる。この ように、本発明の加熱剥離型粘着シートは、電子部品の製造時の加圧工 程や半導体部品の製造時の研削工程や切断工程の他、電子部品の製造時 の積層工程や切断工程などの工程を含む工程で被着体を加工する際に用 いられる加熱剥離型粘着シートとして好適に用いることができる。なお 、加熱剥離型粘着シートは被着体を搬送する際の保護材としても用いる ことができる。

20

25

5

10

[被着体の加工方法]

本発明の被着体(被加工品)の加工方法では、前記加熱剥離型粘着シートにおける熱膨張性粘着層上に形成された粘着層上に、被着体を貼り合わせて、被着体に加工処理を施すことにより、被着体を加工している。被着体の加工処理する際の工程としては、任意に選択することができ、電子部品の製造時の加圧工程(加圧プレス工程)、積層工程、切断工

程や、半導体部品の製造時の研削工程、切断工程を有していてもよい。 より具体的には、被着体の加工処理する際の工程としては、グリーンシートへの電極印刷工程(パターン形成工程など)、積層工程、加圧工程 (加圧プレス工程)、切断工程(研磨処理工程、ダイシング工程など) 、研削工程(バックグラインド工程など)、焼成工程などが挙げられ、 その他に、組み立て工程なども挙げられる。

5

10

このような被着体の加工において、電子部品の製造時の加圧工程では、高いせん断弾性率を有することが要求されるので、加圧工程は室温(20~25℃程度)又はその付近の温度(0~60℃程度)で行うことが重要である。

一方、電子部品の製造時の積層工程や切断工程、半導体部品の製造時 の研削工程や切断工程などでは、高い粘着性を有すること(低いせん断 弾性率を有すること)が要求されるので、前記積層工程、切断工程、研 削工程や切断工程の際には、一旦、加温(もちろん、熱膨張性粘着層中 15 の発泡剤の発泡開始温度未満の温度であることが重要である) させてか ら行うことが重要である。この加温の際の温度としては、室温以上且つ 熱膨張性粘着層中の発泡剤の発泡開始温度未満の温度であれば特に制限 されないが、例えば、 $50\sim150$ \mathbb{C} (好ましくは $80\sim120$ \mathbb{C} 、さ らに好ましくは90~110℃)程度の範囲から選択することが望まし い。このように、一旦加温させた後は、該加温時の温度で、または冷却 20 させてから、積層や切断、研削や切断等の加工を実施することができる 。すなわち、積層や切断、研削や切断等の加工は、前記加温時の温度以 下の温度(例えば、室温~前記加温時の温度)で実施することができる 。具体的には、一旦加温させた後、室温にまで冷却させてから、室温で 積層や切断、研削や切断等の加工を実施してもよく、そのままの加温状 25 態や、冷却したとしても室温より高い加温状態で積層や切断、研削や切

断等の加工を実施してもよい。

5

20

25

なお、加工工程に積層工程や切断工程、研削工程や切断工程が含まれている場合は、熱膨張性粘着層のせん断弾性率(未発泡状態;80 $^{\circ}$)が $7\times10^{\circ}$ Pa未満である特性を有していることが好ましく、特に、熱膨張性粘着層のせん断弾性率(未発泡状態;95 $^{\circ}$)が $7\times10^{\circ}$ Pa未満である特性を有していることが好適である。

このように、本発明の被着体の加工方法では、加工の際に要求される特性(弾力性、粘着性)に応じて、温度などの条件を適宜調整すればよい。

10 そして、被着体に加工処理を施した後(特に、粘着目的達成後、又は接着状態を解きたいとき)には、熱膨張性粘着層中の発泡剤の発泡開始温度以上の温度に加熱することにより、熱膨張性粘着層上に形成された粘着層による粘着力を低減させて、加工処理が施された被着体を剥離乃至分離して、加工処理が施された被着体(加工品)を単離することができる。

なお、加工処理が施された被着体(加工品)を剥離乃至分離する際の加熱処理方法としては、例えば、ホットプレート、熱風乾燥機、近赤外線ランプ、エアードライヤーなどの適宜な加熱手段を利用して行うことができる。加熱温度は、熱膨張性粘着層中の発泡剤(熱膨張性微小球など)の熱膨張開始温度(発泡開始温度)以上であればよいが、加熱処理の条件は、被着体の表面状態や発泡剤(熱膨張性微小球など)の種類等による接着面積の減少性、基材や被着体の耐熱性、加熱方法(熱容量、加熱手段等)などにより適宜設定できる。一般的な加熱処理条件としては、温度100~250℃で、1~90秒間(ホットプレートなど)または5~15分間(熱風乾燥機など)である。なお、加熱処理は使用目的に応じて適宜な段階で行うことができる。また、加熱源としては、赤

外線ランプや加熱水を用いることができる場合もある。

[被着体]

前記加熱剥離型粘着シートにより保持する物品(被着体;被加工品) は、任意に選択することができる。具体的には、被着体としては、半導体ウエハ(シリコンウエハなど)や半導体チップなどの電子系部品類;シリコンウエハなどの半導体系部品類;セラミックコンデンサや発振子などの電気系物品類;液晶セルなどの表示デバイス類の他、サーマルヘッド、太陽電池、プリント基板(積層セラミックシートなど)、いわゆ 10 る「グリーンシート」などの種々の物品が挙げられる。被着体は単独であってもよく、又は2種以上組み合わせられていてもよい。

[加工された被着体;加工品]

本発明では、加熱剥離型粘着シートに被着体(被加工品)を貼着させた後、加工処理を施すことにより各種加工品(加工された被着体)を得ることができる。例えば、被着体(被加工品)として、半導体ウエハなどの電子系部品類を用いた場合、加工品として電子部品や回路基板などを得ることができる。また、被着体として、シリコンウエハ等の半導体系部品類を用いた場合、加工品として半導体部品(例えば、半導体チップなど)を得ることができる。すなわち、本発明の電子部品や半導体部品は、前記加熱剥離型粘着シートを用いて製造されており、また、前記被着体の加工方法を利用して製造されている。

25 実施例

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明は

これらの実施例により何ら限定されるものではない。

(実施例1)

5

アクリル系共重合体(アクリル酸ブチル:100重量部、アクリロニトリル:15重量部、アクリル酸:5重量部をモノマー成分とするアクリル系共重合体)100重量部に対して、イソシアネート系架橋剤(商品名「コロネートL」日本ポリウレタン工業社製):3重量部と、溶媒としてトルエンとを含む樹脂組成物(混合物)を、乾燥後の厚さが25 μ mとなるように、基材としてのポリエステルフィルム(厚さ:100 μ m)上に塗布し、乾燥してゴム状有機弾性層を形成した。

次いで、マレイン酸変性スチレン・エチレン・ブチレン・スチレンブロック共重合体 [SEBS;スチレン部位/エチレン・ブチレン部位(重量比)=30/70、酸価:10(mg-CH $_3$ ONa/g)]:100重量部に対して、エポキシ系架橋剤(商品名「TETRAD-C」三菱ガス化学社製):3重量部と、熱膨張性微小球(商品名「マツモトマイクロスフェアーF50D」松本油脂製薬社製;発泡開始温度:120 $^{\circ}$ で;平均粒子径:14 $^{\mu}$ m):50重量部と、溶媒としてトルエンとを含む樹脂組成物(混合物)を、セパレータ上に、乾燥後の厚さが40 $^{\mu}$ mとなるように塗布し、乾燥して熱膨張性粘着層を形成した。

さらに、セパレータ上の熱膨張性粘着層と、前述のゴム状有機弾性層 20 を有するポリエステルフィルムにおけるゴム状有機弾性層とが接触する ように、両者を貼り合わせて、「基材/ゴム状有機弾性層/熱膨張性粘 着層/セパレータ」の層構成を有する粘着シートを作製した。

さらにその後、粘着シートのセパレータを剥がしてから、熱膨張性粘 着層上に、アクリル系共重合体(アクリル酸エチル:100重量部、ア クリル酸2-エチルヘキシル:40重量部、アクリル酸2-ヒドロキシ エチル:5重量部をモノマー成分とするアクリル系共重合体)100重

量部に対して、イソシアネート系架橋剤(商品名「コロネートL」日本ポリウレタン工業社製):1.5重量部と、溶媒としてトルエンとを含む樹脂組成物(混合物)を、グラビアコータにより、乾燥後の厚さが 0.5 μ mとなるように塗布し、乾燥して粘着層(表面粘着層)を形成し、さらに、該粘着層上に、セパレータを積層して、加熱剥離型粘着シート[層構成:「基材/ゴム状有機弾性層/熱膨張性粘着層/粘着層/セパレータ」]を作製した。

(実施例2)

5

次いで、マレイン酸変性スチレン・エチレン・ブチレン・スチレンブロック共重合体 [SEBS;スチレン部位/エチレン・ブチレン部位(20 重量比)=30/70、酸価:10(mg-CH₃ONa/g)]:100重量部に対して、エポキシ系架橋剤(商品名「TETRAD-C」三菱ガス化学社製):1.5重量部と、熱膨張性微小球(商品名「マツモトマイクロスフェアーF50D」松本油脂製薬社製;発泡開始温度:120℃;平均粒子径:14 μ m):40重量部と、テルペンフェノール樹脂(商品名「YSポリスターT130」ヤスハラケミカル社製):30重量部と、溶媒としてトルエンとを含む樹脂組成物(混合物)を、

セパレータ上に、乾燥後の厚さが 4 0 μ m となるように塗布し、乾燥して熱膨張性粘着層を形成した。

さらに、セパレータ上の熱膨張性粘着層と、前述のゴム状有機弾性層を有するポリエステルフィルムにおけるゴム状有機弾性層とが接触するように、両者を貼り合わせて、「基材/ゴム状有機弾性層/熱膨張性粘着層/セパレータ」の層構成を有する粘着シートを作製した。

さらにその後、粘着シートのセパレータを剥がしてから、熱膨張性粘着層上に、アクリル系共重合体(アクリル酸2ーエチルヘキシル:50 重量部、アクリル酸エチル:50重量部、アクリル酸2ーヒドロキシエチル:5重量部をモノマー成分とするアクリル系共重合体)100重量部に対して、イソシアネート系架橋剤(商品名「コロネートL」日本ポリウレタン工業社製):3重量部と、溶媒としてトルエンとを含む樹脂組成物(混合物)を、グラビアコータにより、乾燥後の厚さが2μmとなるように塗布し、乾燥して粘着層(表面粘着層)を形成し、さらに、該粘着層上に、セパレータを積層して、加熱剥離型粘着シート[層構成:「基材/ゴム状有機弾性層/熱膨張性粘着層/粘着層/セパレータ」〕を作製した。

(比較例1)

5

10

20 アクリル系共重合体(アクリル酸ブチル:100重量部、アクリロニトリル:15重量部、アクリル酸:5重量部をモノマー成分とするアクリル系共重合体)100重量部に対して、イソシアネート系架橋剤(商品名「コロネートL」日本ポリウレタン工業社製):3重量部と、溶媒としてトルエンとを含む樹脂組成物(混合物)を、乾燥後の厚さが25 μ mとなるように、基材としてのポリエステルフィルム(厚さ:100 μ m)上に塗布し、乾燥してゴム状有機弾性層を形成した。

次いで、マレイン酸変性スチレン・エチレン・ブチレン・スチレンブロック共重合体 [SEBS;スチレン/エチレン・ブチレン(重量比)=30/70、酸価: $10(mg-CH_3ONa/g)]:100$ 重量 部に対して、エポキシ系架橋剤(商品名「TETRAD-C」三菱ガス化学社製):3重量部と、熱膨張性微小球(商品名「マツモトマイクロスフェアーF50D」松本油脂製薬社製;発泡開始温度:120C;平均粒子径: 14μ m):50重量部と、溶媒としてトルエンとを含む樹脂組成物(混合物)を、セパレータ上に、乾燥後の厚さが 40μ mとなるように塗布し、乾燥して熱膨張性粘着層を形成した。

10 さらに、セパレータ上の熱膨張性粘着層と、前述のゴム状有機弾性層を有するポリエステルフィルムにおけるゴム状有機弾性層とが接触するように、両者を貼り合わせて、「基材/ゴム状有機弾性層/熱膨張性粘着層/セパレータ」の層構成を有する加熱剥離型粘着シートを作製した

15 すなわち、比較例1に係る加熱剥離型粘着シートは、実施例1に係る加熱剥離型粘着シートにおける粘着層(表面粘着層;厚さ0.5 μ m)が形成されていない粘着シートに相当している。

(比較例2)

5

20 アクリル系共重合体(アクリル酸2ーエチルヘキシル:50重量部、アクリル酸エチル:50重量部、アクリル酸2ーヒドロキシエチル:5 重量部をモノマー成分とするアクリル系共重合体)100重量部に対して、イソシアネート系架橋剤(商品名「コロネートL」日本ポリウレタン工業社製):3重量部と、溶媒としてトルエンとを含む樹脂組成物(25 混合物)を、乾燥後の厚さが15μmとなるように、基材としてのポリエステルフィルム(厚さ:50μm)上に塗布し、乾燥してゴム状有機

弾性層を形成した。

5

10

20

次いで、マレイン酸変性スチレン・エチレン・ブチレン・スチレンブロック共重合体 [SEBS;スチレン部位/エチレン・ブチレン部位(重量比)=30/70、酸価:10(mg-CH₃ONa/g)]:100重量部に対して、エポキシ系架橋剤(商品名「TETRAD-C」三菱ガス化学社製):1.5重量部と、熱膨張性微小球(商品名「マツモトマイクロスフェアーF50D」松本油脂製薬社製;発泡開始温度:120℃;平均粒子径:14 μ m):40重量部と、テルペンフェノール樹脂(商品名「YSポリスターT130」ヤスハラケミカル社製):30重量部と、溶媒としてトルエンとを含む樹脂組成物(混合物)を、セパレータ上に、乾燥後の厚さが40 μ mとなるように塗布し、乾燥して熱膨張性粘着層を形成した。

さらに、セパレータ上の熱膨張性粘着層と、前述のゴム状有機弾性層を有するポリエステルフィルムにおけるゴム状有機弾性層とが接触するように、両者を貼り合わせて、「基材/ゴム状有機弾性層/熱膨張性粘着層/セパレータ」の層構成を有する加熱剥離型粘着シートを作製した。

すなわち、比較例 2 に係る加熱剥離型粘着シートは、実施例 2 に係る加熱剥離型粘着シートにおける粘着層(表面粘着層;厚さ 2 μ m)が形成されていない粘着シートに相当している。

(評価)

実施例1~2および比較例1~2で得られた加熱剥離型粘着シートについて、以下の測定方法又は評価方法により、せん断弾性率、粘着性、加熱剥離性、および熱膨張性粘着層のズレを評価した。評価結果は表1に示した。

(せん断弾性率の測定方法)

セパレータ上の熱膨張性粘着層と、前述のゴム状有機弾性層を有するポリエステルフィルムにおけるゴム状有機弾性層とを接触させて加熱剥離型粘着シートを作製する前の、セパレータ上の熱膨張性粘着層について、せん断弾性率を測定した。具体的には、セパレータ上の熱膨張性粘着層をせパレータから剥離して、該熱膨張性粘着層を動的粘弾性測定装置としてのレオメトリック社製の商品名「ARES」の所定の部位にセットして、温度:23 $\mathbb C$ 、80 $\mathbb C$ 、95 $\mathbb C$ 0 の各温度、測定周波数:1 Hz、サンプル厚さ(熱膨張性粘着層の厚さ):約2.0 mm、歪み:0.1%(23 $\mathbb C$)又は0.3%(80 $\mathbb C$ 、95 $\mathbb C$)、プレート:直径 7.9 mm ϕ のパラレルプレートの治具の条件で、未発泡状態の熱膨張性粘着層のせん断弾性率を測定した。なお、熱膨張性粘着層の厚さとしては、約1.0 mm の場合も、約2.0 mm の場合と同様の結果が得られた。

15 (粘着性の評価方法)

5

10

20

加熱剥離型粘着シートを幅 20 mmに切断し、常温(23 C)で、セパレータを剥離した後、表面粘着層又は熱膨張性粘着層上に(実施例 $1 \sim 2$ の場合は、粘着層上に、比較例 $1 \sim 2$ の場合は、熱膨張性粘着層上に)、ポリエチレンテレフタレートフィルム(PETフィルム;厚さ $25 \mu \text{ m}$)を貼り付け、直ちに(エージングを行わずに) 180 ° ピール粘着力(剥離速度 300 mm/m in、 23 °C; PETフィルムを剥離する)を測定した。

(加熱剥離性の評価方法)

加熱剥離型粘着シートを幅20mmに切断し、セパレータを剥離した 25 後、表面粘着層又は熱膨張性粘着層上に(実施例1~2の場合は、粘着 層上に、比較例1~2の場合は、熱膨張性粘着層上に)、ポリエチレン テレフタレートフィルム(PETフィルム;厚さ25 μ m)を貼り付け、その後、130℃で1分間加熱して、PETフィルムの剥離状況を目視で確認した。

(熱膨張性粘着層のズレの評価方法)

加熱剥離型粘着シート(表面積:2 c m²)に、常温(2 3 ℃)で、 圧力:3 M P a で 3 秒間の加圧プレスを、合計 1 0 0 回繰り返し行った 後に、糊(粘着剤成分)のはみ出し(ズレ)の距離を測定し、下記の基 準により、熱膨張性粘着層のズレを評価した。なお、はみ出し距離とし ては、4 辺の最大はみ出し量の平均値を採用した。

10 評価基準

20

〇:はみ出し距離が0.02mm以下である

×: はみ出し距離が O. O 2 mmを超えている

なお、加熱剥離性の評価や、熱膨張性粘着層のズレの評価において、「〇」は良を意味し、「×」は不可を意味している。

表 1

	せん断弾性率(Pa)			粘着力	加熱	熱膨張性粘着層
	23℃	80℃	95℃	(N/20mm)	剥離性	のズレ
実施例1	2.3×10^{7}	2×10^6	5×10^5	4.2	0	〇(0.01mm以下)
実施例 2	5×10 ⁷	4×10^6	8×10 ⁵	3.0	0	〇(0.01mm以下)
比較例1	$2.3 imes10^7$	2×10^6	5×10^5	0.1以下	0	$\times (0.05 \mathrm{mm})$
比較例2	5×107	4×10 ⁶	8×10 ⁵	0.1 以下	0	×(0.03mm)

表1より明らかなように、実施例1~2に係る加熱剥離型粘着シート 25 は、通常の粘着テープと同様に、常温(室温;23 $^{\circ}$ C)で被着体に簡単 に且つ強固に貼付することができる。 41

PCT/JP2005/003069

また、室温におけるせん断弾性率が適度な大きさであり、また、80 ℃や95℃におけるせん断弾性率も良好であるので、優れた弾性力と粘 着力とを効果的に発揮させることができる。具体的には、室温における 加圧プレスによっても、熱膨張性粘着層のズレは、ほとんど生じていな い。もちろん、加熱により、容易に被着体(又は加工品)を剥離するこ とができる。

従って、本発明に相当する実施例1~2に係る加熱剥離型粘着シートを用いて被着体の加工を行うと、部品精度の向上、小型化への対応、歩留まり防止性の向上による生産性の向上を効果的に図ることができる。

10

5

産業上の利用可能性

WO 2005/087888

以上のように、本発明の加熱剥離型粘着シートは、電子部品や半導体部品を製造する際に粘着テープが用いられていても、電子部品を製造する際の加圧工程では、加圧による粘着層の変形を防止することができるとともに、積層工程や切断工程では、優れた粘着性を発揮して被着体のズレを防止することができ、また、半導体部品を製造する際の研削工程や切断工程では、優れた粘着性を発揮して低チッピング性を向上させることができ、さらに、加工後は、容易に加工品を剥離させることができ、しかも、粘着テープを常温で容易に被着体に貼り付けることができる

20

25

従って、本発明の加熱剥離型粘着シートを用いて被着体の加工を行うと、部品精度の向上、小型化への対応、歩留まり防止性の向上による生産性の向上を効果的に図ることができる。

請 求 の 範 囲

1. 基材の少なくとも一方の面に、発泡剤を含有し且つ未発泡状態におけるせん断弾性率(23°C)が 7×10^6 Pa以上である熱膨張性粘着層が形成された加熱剥離型粘着シートであって、前記熱膨張性粘着層上に、せん断弾性率(23°C)が 7×10^6 Pa未満である粘着層が形成されていることを特徴とする加熱剥離型粘着シート。

5

25

- 2. 熱膨張性粘着層が、硬化後又は乾燥後におけるせん断弾性率(2 10 3℃)が7×10⁶ P a 以上の粘着剤により形成され、また、熱膨張性 粘着層上に形成されている粘着層が、硬化後又は乾燥後におけるせん断 弾性率 (23℃)が7×10⁶ P a 未満の粘着剤により形成されている 請求の範囲第1項記載の加熱剥離型粘着シート。
- 15 3. 熱膨張性粘着層上に形成された粘着層の厚みが 0. 01~10μ mである請求の範囲第1項又は第2項記載の加熱剥離型粘着シート。
- 4. 熱膨張性粘着層が、ゴム状有機弾性層を介して基材上に形成されている請求の範囲第1項~第3項の何れかの項に記載の加熱剥離型粘着 シート。
 - 5. さらに、熱膨張性粘着層の未発泡状態におけるせん断弾性率(95℃)が7×10⁶Pa未満である請求の範囲第1項~第4項の何れかの項に記載の加熱剥離型粘着シート。
 - 6. 熱膨張性粘着層中の発泡剤の発泡開始温度が80℃を超えている

請求の範囲第1項~第5項の何れかの項に記載の加熱剥離型粘着シート

43

PCT/JP2005/003069

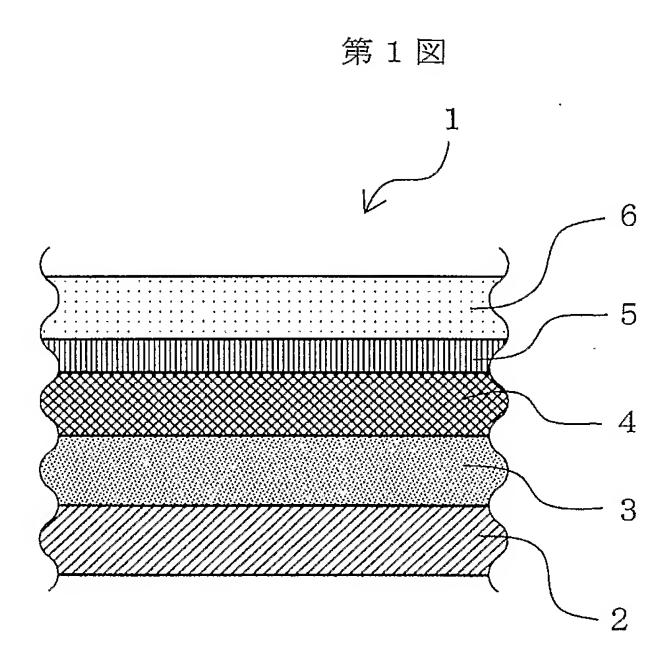
WO 2005/087888

20

25

7加熱剥離型粘着シートを用いて被着体を加工する方法であって、請求の範囲第1項~第6項の何れかの項に記載の加熱剥離型粘着シートに被着体を貼り合わせて、被着体に加工処理を施すことを特徴とする被着体の加工方法。

- 8. 被着体が、電子系部品類である請求の範囲第7項記載の被着体の 10 加工方法。
 - 9.被着体が、半導体系部品類である請求の範囲第7項記載の被着体の加工方法。
- 15 10.請求の範囲第8項記載の被着体の加工方法を利用して製造され たことを特徴とする電子部品。
 - 11. 請求の範囲第9項記載の被着体の加工方法を利用して製造されたことを特徴とする半導体部品。



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003069

	CATION OF SUBJECT MATTER C09J7/02, 5/00, 201/00, H01L2	21/78, H01G4/12, 13/00	
According to Inte	ernational Patent Classification (IPC) or to both national	l classification and IPC	
B. FIELDS SE	ARCHED		
	nentation searched (classification system followed by classification syste		
Jitsuyo Kokai Ji		tsuyo Shinan Toroku Koho roku Jitsuyo Shinan Koho	1996-2005 1994-2005
C. DOCUMEN	ITS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where app	propriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-64329 A (Nitto Denko 05 March, 2003 (05.03.03), Claims; Par. Nos. [0002], [00 [0054] to [0058] (Family: none)	_	1-11
X	& AU 9594701 A & US		1-11
Further do	cuments are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.	
"A" document de to be of parti- "E" earlier applie filing date "L" document we cited to esta special reason document re "O" document pur priority date	gories of cited documents: efining the general state of the art which is not considered icular relevance cation or patent but published on or after the international which may throw doubts on priority claim(s) or which is ablish the publication date of another citation or other on (as specified) ferring to an oral disclosure, use, exhibition or other means ablished prior to the international filing date but later than the claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family Date of mailing of the international search report	
22 Apri	il, 2005 (22.04.05)	17 May, 2005 (17.05	<u> </u>
Japanes	ng address of the ISA/ se Patent Office	Authorized officer Telephone No.	
Facsimile No.		Глетерноне ио.	

発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC)) A.

C09J7/02, 5/00, 201/00, H01L21/78 H01G4/12, 13/00 Int.Cl.⁷

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

C09J7/02, 5/00, 201/00, H01L21/78Int.Cl.⁷ H01G4/12, 13/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報

1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2005年

日本国実用新案登録公報

1996-2005年

日本国登録実用新案公報

1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

関連すると認められる文献

X JP 2003-64329 A (日東電工株式会社) 2003.03.05 特許請求の範囲、【0002】,【0022】-【0038】,【0054】-【0058】 (ファミリーなし)	1-11
TD 0000 101510 4(日本電子投票人社) 0000 04 00	
JP 2002-121510 A(日東電工株式会社)2002.04.26 ** 特許請求の範囲,【0002】,【0013】-【0030】,【0047】 - 【0052】 & WO 02-33017 A2 & EP 1328601 A1 & AU 9594701 A & US 2004-0003883 A1 & CN 1471565 A & KR 4030435 A	1-11

C欄の続きにも文献が列挙されている。

「パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す もの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用す る文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 の理解のために弓|用するもの
- 「X」特に関連のある一文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進去性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある一文献であって、当該文献と他の1以 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに よって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22.04.2005

国際調査報告の発送日

17. 5. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)

郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 特許庁審査官(権限のある職員)

8720 4 H

山田 泰之

電話番号 03-35 81-1101 内線 3 4 4 3